

**DEGRADABLE RESIN COMPOSITION**

**Publication number:** JP5039412

**Publication date:** 1993-02-19

**Inventor:** TOYOSAKI HIDEO; SATO YOICHI; HASHIMOTO TAKASHI; SHIRAISHI NOBUO

**Applicant:** CALP CORP; SHIRAISHI NOBUO

**Classification:**

- international: C08L67/00; C08L67/04; C08L97/02; C08L67/00;  
C08L97/00; (IPC1-7): C08L67/00; C08L97/02

- european:

**Application number:** JP19910216582 19910802

**Priority number(s):** JP19910216582 19910802

**Report a data error here**

**Abstract of JP5039412**

**PURPOSE:** To obtain a resin composition, having excellent photodegradability and biodegradability, improved also in heat resistance, flexibility, etc., and useful as a substitute for general-purpose plastics.  
**CONSTITUTION:** A degradable resin composition is obtained by blending (A) 3-97wt.% etherified or esterified lignocellulose-modified substance with (B) 97-3wt.% aliphatic polyester (e.g. polycaprolactone) and, as necessary, an inorganic or organic filler antioxidant, etc.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39412

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 67/00	L P K	8933-4 J		
97/02	L S W	6770-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-216582

(22)出願日 平成3年(1991)8月2日

(71)出願人 000104364

カルプ工業株式会社

東京都千代田区神田和泉町1番地277

(71)出願人 591063154

白石 信夫

京都府京都市左京区下鴨狗子田町13-3

(72)発明者 豊峯 英夫

東京都千代田区神田和泉町1番地277 カ

ルプ工業株式会社内

(72)発明者 佐藤 洋一

東京都千代田区神田和泉町1番地277 カ

ルプ工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 分解性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 (A) エーテル化又はエステル化されたリグノセルロース変性物3～97重量%と(B)脂肪族ポリエステル97～3重量%との混合物を含有して成る、分解性樹脂組成物。

【効果】 優れた光分解性と生分解性とを有する上、耐熱性や柔軟性などの機械物性が良好で、汎用プラスチックの代替として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エーテル化又はエステル化されたリグノセルロース変性物3～97重量%と(B)脂肪族ポリエステル97～3重量%との混合物を含有して成る分解性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な分解性樹脂組成物、さらに詳しくは、優れた光分解性と生分解性を有し、かつ耐熱性及柔軟性などの機械物性が良好で、汎用プラスチックの代替として有用な分解性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、合成高分子化合物は、そのほとんどが物理化学的に安定であって、しかも微生物分解されにくいことから、地球の規模で環境汚染をもたらすことが、特に海洋汚染との関連で懸念され、その対策の必要性が真剣に考えられるようになった。

【0003】特に汎用プラスチック材料として大量に消費されているポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどのプラスチックは、ほとんど微生物分解されず、かつ光分解性も著しく低いことが知られている。したがって、最近、微生物や光照射によって分解され、自然界の物質循環に組み込まれる生分解性又は光分解性プラスチックの研究開発が盛んに行われている。

【0004】現在研究されている分解性プラスチックは完全分解型生分解性プラスチック、不完全分解型生崩壊性プラスチック、完全分解型光分解性プラスチック及び不完全分解型光崩壊性プラスチックに大別することができ、前記完全分解型生分解性プラスチックとしては、例えば(1)微生物により生産されるポリヒドロキシアルカノエイト、(2)脂肪族のポリエステル、ポリエステルアミド、ポリエステルエーテルなどの合成高分子化合物、(3)キチン・キトサン、化学修飾(アセチル化、ニトロ化)セルロースなどの天然高分子化合物などが挙げられ、不完全分解型生崩壊性プラスチックとしては、例えば(4)汎用プラスチックとデンプンとのブレンド物、(5)汎用プラスチックと脂肪族ポリエステルとのブレンド物などが挙げられる。また、完全分解型光分解性プラスチックとしては、例えば(6)エチレン-一酸化炭素共重合体などが挙げられ、不完全分解型光崩壊性プラスチックとしては、例えば(7)ビニルケトン共重合体、1,2-ポリブタジエンなどの光で反応する官能基をもつ高分子化合物や金属錯化合物などの光増感剤を添加した高分子化合物などが挙げられる。

【0005】しかしながら、これらの分解性プラスチックはいずれもなんらかの欠点を有し、必ずしも十分に満足しうるものではない。例えば前記(1)のポリヒドロキシアルカノエイトは生分解性には優れているものの、製造コストが高くつくし、(2)の合成高分子化合物は

融点が60℃付近と低いために用途の制限を免れず、

(3)の天然高分子化合物は熱可塑性を有しないものが多く、汎用成形が困難であるなどの欠点を有している。

【0006】また、前記(4)の汎用プラスチックとデンプンとのブレンド物や(5)の汎用プラスチックと脂肪族ポリエステルとのブレンド物は、デンプンや脂肪族ポリエステルの配合量が増加するとともに、機械物性が低下する上、デンプンや脂肪族ポリエステル部分のみが生分解し、汎用プラスチック部分が分解せずに残るし、(6)のエチレン-一酸化炭素共重合体は光反応により著しく分解するため、材料及び製品の保管が困難であり、かつ廃棄後埋没した場合、光が照射しないため分解せず、さらに(7)の不完全分解型光崩壊性プラスチックは光分解して粉々になったプラスチックの生分解性がほとんどなく、大部分がそのまま残存するため、二次公害が懸念されるという欠点がある。

【0007】他方、近年石油資源の枯渇から、天然資源として、木材、古紙、ヤシ殻などの植物材料の有効利用が叫ばれており、その1つとしてこの植物材料から得られるリグノセルロースのプラスチック化は産業利用を進める上において極めて重要な課題となっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の分解性プラスチックが有する欠点を克服し、優れた光分解性と生分解性を有する上、耐熱性及柔軟性などの機械物性が良好で、汎用プラスチックの代替として有用な分解性樹脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有する分解性樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の化学修飾されたリグノセルロースと脂肪族ポリエステルとを所定の割合で組み合わせることにより、光分解性と生分解性の両方を有し、分解性が飛躍的に向上する上、機械物性についても耐熱性及び柔軟性の良好な分解性樹脂組成物が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は(A)エーテル化又はエステル化されたリグノセルロース変性物3～97重量%と(B)脂肪族ポリエステル97～3重量%との混合物を含有して成る分解性樹脂組成物を提供するものである。

【0011】本発明組成物においては、(A)成分として、エーテル化又はエステル化されたリグノセルロース変性物が用いられる。このリグノセルロース変性物の原料としては、例えばバルブ、木材片、木粉、木材繊維、木材チップ、単板くず、合板くず、古紙、稲わら、モミガラ、コーリヤン、バガス、竹、麦わら、ヤシの実などの植物材料が用いられる。

【0012】該エステル化又はエーテル化されたリグノ

セルロース変性物は、前記リグノセルロース原料中に含まれているセルロース、ヘミセルロース及びリグニンのそれぞれの水酸基の少なくとも一部に、エステル結合又はエーテル結合を介して置換基を導入することにより得られる。

【0013】エステル化には、例えば酸ハロゲン化物や酸無水物などの有機カルボン酸の反応性誘導体及びラクトン、ラクタムなどが、また、エーテル化には、例えば塩化アルキル、塩化アリール、塩化ベンジル、エチレンクロロヒドリンなどのハロゲン化物、モノクロロ酢酸ナトリウム、モノクロロ酢酸などの $\alpha$ -ハロゲン有機カルボン酸、ジアルキル硫酸、さらにはプロピレンオキシドなどのエポキシ化合物などが改質剤として用いられる。前者のエステル化反応においては、通常硫酸、過塩素酸、ピリジン、塩化亜鉛などが触媒として用いられ、後者のエーテル化反応においては、通常水酸化ナトリウムなどのアルカリが触媒として用いられる。

【0014】導入される有機基としては、例えば脂肪族アシル基、ベンゾイル基などの芳香族アシル基、ポリ又はオルゴアルキルラクトン基、ポリ又はオルゴアミド基、カルボキシメチル基、ヒドロキシアルキル基、ポリオキシメチレン基などのポリオキシアルキレン基、ポリオキシエチレングリコール基などのポリオキシアルキレングリコール基、ベンジル基、ベンチル基、オクチル基などの長鎖アルキル基及びその他の類縁基などが挙げられる。これらの有機基はニトロ基などの無機基や、炭素、水素、酸素、窒素以外の原子を含む置換基を有しているもよく、また、1種導入されているもよいし、2種以上導入されているもよい。

【0015】このようにしてエーテル化又はエステル化されたリグノセルロース変性物は、(A)成分として1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0016】本発明組成物において、(B)成分として用いられる脂肪族ポリエステルとしては、例えば環状ジエステル又は環状エステルの開環重合により得られるポリグリコリド、ポリラクチド、ポリ $\epsilon$ -カプロラクトン、ポリ $\beta$ -ブチロラクトン、ポリ $\gamma$ -ブチロラクトン、ポリビバロラクトン、ポリ $\delta$ -バレロラクトン、ポリ $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、ポリ $\beta$ -プロピオラクトン、ポリ $\beta$ -バレロラクトンなど、さらには開環共重合によるコポリエステル、脂肪族ポリカーボネート及びその共重合体、脂肪族ポリエステルエーテル及びその共重合体などが挙げられるが、これらの中で特にポリカプロラクトンが好適である。これらの脂肪族ポリエステルは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0017】本発明組成物においては、前記(A)成分のエーテル化又はエステル化されたリグノセルロース変性物と(B)成分の脂肪族ポリエステルとの配合割合に

ついては、該(A)成分を3~97重量%及び(B)成分を97~3重量%の割合で配合することが必要である。(A)成分の配合量が3重量%未満では光分解速度が著しく遅い上、製造コストが高つくし、97重量%を超えると柔軟性に劣るようになる。

【0018】本発明組成物には、本発明の目的がそなわれない範囲で、所望に応じ、無機や有機のフィラー、酸化防止剤、耐候剤、帯電防止剤、顔料などを添加することができる。

【0019】本発明組成物の調製方法については特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。例えば前記(A)成分、(B)成分及び所望に応じて用いられる各種添加成分を、タンブラーミキサー、高速回転式ミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダーなどを用い、均質に混合してもよいし、単軸又は二軸押出機、パンバリーミキサー、高速回転ミキサーなどを用いて、前記各成分を熔融温度以上で熔融混練したのち、ペレット化してもよく、あるいは前記混合及び混練処理を組み合わせてもよい。

【0020】このようにして得られた本発明の分解性樹脂組成物は、例えば射出成形、プレス成形、インフレーション成形、シート成形、各種発泡成形など、公知の方法により成形して所望の成形品を提供することができる。

【0021】

【発明の効果】本発明の分解性樹脂組成物は、化学修飾されたリグノセルロースと脂肪族ポリエステルとをブレンドしたものであって、光分解性と生分解性の両方を有し、しかもそれぞれ単独よりも分解性が著しく向上している上、耐熱性及び柔軟性が良好であるなどの特徴を有している。

【0022】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0023】なお、組成物の物性は次のようにして求めた。

(1) 引張強度、引張弾性率、引張伸び率

試験片として、JIS2号片 $\times 1/2$ サイズ(0.5mmプレス板打ち抜き)のものをを用い、引張試験を5回行い、その平均値を求めた。

【0024】(2) 熱軟化温度

内径3mmの石英管に試料を3~5mmの高さまで固く詰め、石英棒を挿入したのち、100gの荷重を加え、昇温速度1℃/分で加熱した場合において、試料が熔融後、石英棒が降下し石英管の底に接触するときの温度を熱軟化温度とした。なお、測定機器として、真空理工(株)製、熱機械試験機TM1500型を用いた。

【0025】製造例

絶乾木粉60gに、あらかじめ温度を40wt%に調整した水酸化ナトリウム水溶液180mlを加え、圧をか

け、木粉全体に一樣に水酸化ナトリウム水溶液を拡散させたのち、室温で60分間マーセル化したのち、ベンジルクロリド324ml(2.28mol)を、一樣にしみわたるように加え、11のオートクレーブ中で110℃、2時間半ベンジルエーテル化処理を行った。反応の停止は、メタノールを加えることによって行った。洗浄は脱イオン水及びメタノールを交互に使用し、過剰のベンジルクロリド、水酸化ナトリウム、生成した食塩、ベンジルアルコール、ベンジルエーテルを除去し、G-2ガラスフィルターで固形分をろ集した。なお洗浄は、ベンジルアルコールが水の存在下で白濁することから、洗浄液が透明になり、しかもpHが中性を示す時点を終了とした。その後、60℃で2日間送風乾燥、さらに一昼夜室温で真空乾燥し、ベンジルエーテル化木粉を得た。\*

\*ベンジル化による重量増加率は63%であった。

#### 【0026】実施例1~4

製造例で得られたベンジル化木粉とポリカプロラクトン〔ブラクセルH-4、分子量4万~6万、ダイセル化学工業(株)製〕とを、東洋精機(株)製、ラボプラストミルを用い、温度200℃、ローター回転速度60rpm、混練時間6分の条件で、表1に示す配合割合で混練したのち、得られた溶融物を200℃、30kgf/cm<sup>2</sup>の熱圧下でプレス成形し、0.5mmのプレスシートを得た。次に、このシートを有機栽培畑土中に半分埋め、半分を大気中に曝露し、外観変化と引張特性を測定した。その結果を表1に示す。

【表1】

組 成 (重量比)	曝露日数	測 定 項 目						8 0 日 後 外 観 変 化	熱軟化温度 (℃)
		日 光 曝 露			土 中 埋 設				
		引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張伸び率 (kg/in <sup>2</sup> )	引張伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張伸び率 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張伸び率 (%)		
実施例 1 BT/PCL =60/40	コントロール	277	10,510	72.8	277	10,500	72.8	土中側表面に フクレ発生 全体に変形収縮 が大きく発生	約140
	30日後	221	8,210	36.6	183	8,000	16.9		
	40日後	188	7,540	18.2	121	7,400	7.4		
	60日後	152	6,000	13.3	95	6,200	2.4		
実施例 2 BT/PCL =60/40	コントロール	135	4,840	103	135	4,800	103	同 上	約90
	30日後	108	4,200	68.7	108	4,500	38.1		
	40日後	97	4,200	21.3	73	3,200	5.1		
	60日後	81	3,500	14.2	51	3,000	1.8		
実施例 3 BT/PCL =40/60	コントロール	128	5,280	86.2	128	5,200	88.2	同 上	—
	30日後	109	4,880	36.3	98	4,000	27.5		
	40日後	103	4,000	16.2	72	3,400	6.1		
	60日後	94	3,500	9.3	46	2,800	3.7		
実施例 4 BT/PCL =20/80	コントロール	165	6,000	97.7	165	5,600	97.7	同 上	—
	30日後	123	5,300	48.5	118	5,500	33.8		
	40日後	118	5,100	18.9	88	5,100	13.1		
	60日後	76	3,700	10.3	67	4,000	5.2		

(注) BW:ベンジル化木粉

PCL:ポリカプロラクトン

#### 【0027】比較例1~4

ポリプロピレン〔出光ポリプロピレンJ2000G、出光石油化学(株)製〕、ポリスチレン〔出光ポリスチレ

ンIT-40、出光石油化学(株)製〕、ポリカプロラクトン(前出)及び製造例で得られたベンジル化木粉を、それぞれ実施例1~4と同様にしてプレス成形し、分解試験を行った。その結果を表2に示す。

【表2】

	種 類	埋入日数	測 定 項 目						60日後 外 観 変 化	熱軟化温度 (℃)
			日 光 曝 露			土 中 埋 没				
			引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張伸び率 (%)	引張伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張伸び率 (%)	引張伸び率 (%)		
比較例 1	ベンジル 化木粉	コントロール	410	22.500	10.5	410	22.500	10.5	表面フクレ発生	約180
		30日後	385	22.540	6.5	370	27.100	8.1		
		40日後	324	25.240	2.8	324	26.000	5.7		
		60日後	301	22.200	1.6	318	22.100	3.3		
比較例 2	ポリカブ ロラクト ン	コントロール	180	7.000	440	180	7.000	440	土中側 腐敗や咬食	約80
		30日後	185	7.100	360	168	8.100	189		
		40日後	140	6.000	318	138	5.600	21.8		
		60日後	130	5.800	188	108	5.000	14.8		
比較例 3	ポリプロ ピレン	コントロール	435	24.610	180	435	24.600	180	異状なし	約160
		30日後	448	27.018	195	430	25.800	181		
		40日後	441	25.910	172	437	24.300	189		
		60日後	418	25.500	156	428	23.300	168		
比較例 4	ポリスチ レン	コントロール	221	20.100	380	221	20.100	380	異状なし	約140
		30日後	215	21.000	391	229	20.900	377		
		40日後	232	21.310	370	218	20.000	385		
		60日後	236	20.400	358	216	20.300	399		

【0028】以上の結果から、ベンジル化木粉／ポリカ  
プロラクトンブレンド物は、大気中、土中埋没共に著し  
く外観の損傷を受け、特に土中埋没側の損傷が著しい。  
またそれに伴う引張特性の低下も著しく、これは、この  
組成物が光分解性と生分解性の両方の性質をもつことを  
示す。また、分解速度において、ベンジル化木粉／ポリ\*

\* カプロラクトンブレンド物は、それぞれの単品より、明  
らかに分解の進行が速いことが明らかである。一方、ポ  
リプロピレン及びポリスチレンについては外観、引張特  
性の変化がなく、分解による損傷は認められない。ベン  
ジル化木粉、ポリカプロラクトンについては、外観及び  
引張特性の分解による損傷が認められる。

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 隆  
東京都千代田区神田和泉町1番地277 カ  
ルプ工業株式会社内

(72)発明者 白石 信夫  
京都府京都市左京区下鴨狗子田町13-3